

DOCKET NO: 192784US2PCT

09/581264  
430 Rec'd PCT/PTO 28 JUN 2000

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Lucio DE ANGELIS

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP99/01821

INTERNATIONAL FILING DATE: 18 FEBRUARY 1999

FOR: PROCESS FOR THE DETERMINATION OF MTBE IN THE GROUND AND AIR

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
ITALY	M198A001248	04 JUNE 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP99/01821**.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Marvin J. Spivak  
Attorney of Record  
Registration No. 24,913  
William E. Beaumont  
Registration No. 30,996

Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



**22850**

(703) 413-3000

482187-00

0009 JUL 8 6 DTG: 1997-07-08

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



09/581264

## MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

REC'D 17 MAY 1999

WIPO PCT

EP 89/1821

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

5

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI98 A 001248

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito, inoltre  
verbale depositato all'Upica di Milano il 22/10/1998 n. MIV002490  
per Deposito Istanza di Correzione al Testo e, Testo ex novo (pag. 13).*

a, il -5 MAR. 1999

IL REGGENTE

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

D.ssa Paola DI CINTIO

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione EniTecnologie S.p.A.Residenza San Donato Milanesecodice 07562850151

2) Denominazione

Residenza

codice

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome Gennari Marco ed altricod. fiscale 07562850151denominazione studio di appartenenza EniTecnologie S.p.A. - Brevetti e Licenzevia Maritano

n.

26

città

S. Donato Milanese

cap

20097(prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

vedi sopra

via

n.

città

cap

(prov)

## D. TITOLO

classe proposta (sez. di sci.)

G01R

gruppo-sottogruppo

Processo per la determinazione di MTBE nei terreni e nell'aria

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

DE STANZA DATA

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) DE ANGELIS Lucio

3)

2)

4)

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

1) nessuna

2)

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

In corso di presentazione l'annotazione per il cambio di nome da  
Eniricerche S.p.A. in EniTecnologie S.p.A.

Si prega di accettare le diciture poste sui disegni utili alla com-  
prensione degli stessi

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 2 PROV n. pag. 12 riassunto con disegno principale, descrizione e rivelazioni (obbligatorio 1 esemplare) ....

Doc. 2) 2 PROV n. tav. 04 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3) 1 RIS ~~XXXXXXX~~ o riferimento procura generale .....

Doc. 4) 1 RIS designazione inventore .....

Doc. 5) 0 RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6) 0 RIS autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7) 0 nominativo completo del richiedente .....

3) attestato di versamento, totale lire 365.000. = (TRECENTO SESSANTACINQUEMILA)COMPILATO IL 01 06 1998

FIRMA DEL RICHIEDENTE

IL MANDATARIO DOTT. MARCO GENNARI

CONTINUA SINO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI98A 001248

L'unico milionesimo

NOVANTOTTO

L'unico

QUATTRO

del mese di

GIUGNO

il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda la cui data di r.

tutti i requisiti per la concessione del brevetto sopraindicato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Dallera Maurizi

timbro  
dell'ufficio

*[Signature]*  
L'UFFICIALE ROGANTE  
CORTONESI MAURIZIO

15

MI 98A001248

REG. A

DATA DI DEPOSITO

DATA DI RILASCIO

PROSPETTO A

0406-1998

EniTecnologie S.p.A.

Via Maritano 26 - San Donato Milanese (MI)

PROCESSO PER LA DETERMINAZIONE DI MTBE NEI TERRENI E NELL'ARIA

Classe proposta (sez. cl. scl.) GO1R

(gruppo sottogruppo)

L. RIASSUNTO

Viene descritto un processo, ed il sistema per realizzarlo, per la determinazione di inquinamento da MTBE di suoli. Viene descritto un esempio relativo al monitoraggio di serbatoi interrati di carburanti per autotrazione contenuti questo additivo ossigenato.

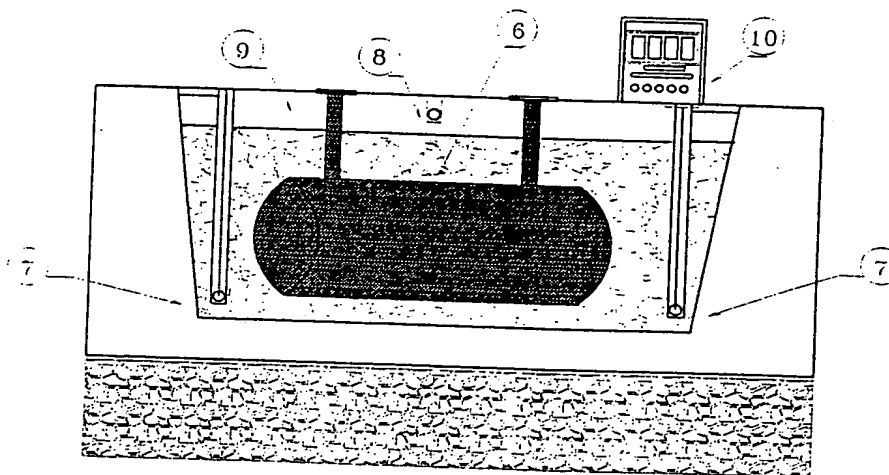


FIGURA 2

Titolo: Processo per la determinazione di MTBE nei terreni e nell'aria.

a nome EniTecnologie S.p.A. con sede in San Donato Milanese (MI) via maritano 26

\*\*\*\*\*

54 GIU. 1998

La presente invenzione riguarda un processo per la determinazione dell'inquinamento da metil ter butil etere.

Il metil ter butil etere (MTBE) è il più usato tra gli additivi ossigenati per carburanti per autotrazione. La sua aggiunta migliora la combustione e riduce in modo significativo l'emissione di ossido di carbonio, specialmente durante le basse temperature nei mesi invernali. La possibilità di uno sversamento nel terreno di carburanti contenuti nei serbatoi interrati di stazioni di servizio è reale. Pertanto l'MTBE è stato oggetto di numerose ricerche, per quanto riguarda il suo destino nell'ambiente ed il suo potenziale impatto sulla salute pubblica, soprattutto tenendo conto del fatto che questa sostanza è molto volatile e solubile in acqua. Inoltre, se presente, persiste nelle acque profonde e nei sedimenti perché molto poco biodegradabile, con un odore che può essere percepito a partire da concentrazioni del livello di 20 ppb. La sua

MST

attività cancerogenica, se esistente, sembra essere piccola.

I metodi di determinazione e misura dell'MTBE sono vari: vanno dalla gas cromatografia all'IRA e alla ionizzazione di fiamma, ma tutti difficilmente applicabili al suolo.

Ora noi abbiamo superato questi problemi mediante un processo che permette la determinazione in continuo dell'MTBE, nel suolo e sulla sua superficie, utilizzando sensori a stato solido.

In accordo con ciò, costituisce scopo di questa invenzione un procedimento per la determinazione di vapori di metil ter butil etere (MTBE), in concentrazioni uguali o superiori a 0,1ppm, nel suolo e nell'atmosfera sovrastante comprendente:

a) disporre una pluralità di sensori di vapori di MTBE di cui almeno uno nel terreno, fornito di membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'aria, ed almeno uno in aria sulla superficie di detto suolo,

essendo detti sensori formati da

- un elemento sensibile realizzato con un ossido metallico semiconduttore contenente platino,
- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C;

11/1

b) - rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,
- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.

Costituisce ulteriore scopo dell'invenzione il dispositivo per attuare il procedimento.

Di seguito, con riferimento alle figure 1 e 2 in cui a numeri uguali corrispondono uguali elementi, viene descritta una tipica realizzazione dell'invenzione.

In figura 1 viene illustrato, in forma esplosa, un sensore. L'elemento sensibile 1 è realizzato deponendo per serigrafia, su una lastrina di allumina da 3 X 9 X 0,25 mm, uno strato da 40 micron di una pasta di ossido di stagno, contenente platino. Sono usate polveri di granulometria inferiore a 1 micron contenenti allumina tra il 20 e il 30% in peso e quale catalizzatore platino organometallico in quantità tra 0,1 e 1% in peso. Sulla parte opposta della lastrina viene depositato, sempre per serigrafia, un resistore (costituito da un film di una qualunque pasta



11/11

serigrafica conduttrice commerciale in grado di resistere ad almeno 400°C) per mantenere l'elemento sensibile alla temperatura di esercizio di 300-500°C. Depositi per serigrafia anche i contatti elettrici, la lastrina viene sottoposta ad uno stadio di cottura in forno a 800-1000°C per un ora.

Infine il dispositivo, che costituisce l'elemento sensibile, viene montato su un contenitore TO78 2 ed inserito in un cilindretto di acciaio 3 chiuso da una reticella frangifiamma 4. Nel caso che il sensore descritto venga infisso nel terreno, sotto la reticella frangifiamma viene inserita una membrana 5, permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua, che ha lo scopo di impedire che l'eventuale acqua presente nel terreno possa entrare in contatto con l'elemento sensibile. Può essere utile allo scopo un'opportuno setto poroso o meglio una membrana in tessuto di ePTFE.

Gli elementi sensibili possono essere realizzati, in alternativa, con altri tipi di ossidi metallici semiconduttori, ma sempre utilizzando il platino quale catalizzatore.

I sensori sono dotati di alimentatori, o in alternativa di batterie, per fornire energia al riscaldatore ed al circuito di misura della resistività dell'elemento sensibile.



11/1

In fig.2 viene illustrato un serbatoio interrato 6 di una stazione di servizio per carburanti senza piombo con una configurazione a tre sensori per attuare il processo secondo la presente invenzione. Due sensori 7, come quelli descritti con membrana permeabile ai gas, sono infissi nel terreno ai lati del serbatoio; un sensore 8 senza membrana inserito nella camera 9 sovrastante il serbatoio. Con 10 viene raffigurata la centralina per l'acquisizione dati.

Sensori come quelli sopra descritti hanno una sensibilità tale da segnalare la presenza di vapori di benzina contenente MTBE o di solo MTBE con concentrazioni anche inferiori a 1 ppm in aria. La possibilità di confrontare nel tempo i segnali provenienti da sensori infissi nel suolo e da quelli posti nella camera sovrastante il serbatoio, rendono possibile distinguere tra sversamenti sulla superficie del suolo da perdite del serbatoio interrato.

In un'altra forma di attuazione della stessa invenzione, sensori possono essere disposti lungo una condotta interrata intorno alla stessa e sulla superficie del suolo sovrastante. In questo caso i segnali emessi dai sensori possono essere inviati via radio ad un'unità centrale per la raccolta e l'elaborazione.

Di seguito sono riportati alcuni esempi per una migliore comprensione dell'invenzione e non devono essere intesi come limitanti della stessa.

#### ESEMPIO 1

Utilizzando uno sensore, realizzato come descritto in precedenza, ed un contenitore stagno vengono effettuate delle misure di conducibilità in presenza di vapori di benzina addizionata del 10% di MTBE.

In figura 3.(a) la traccia mostra la risposta cinetica del sensore in funzione del tempo a varie concentrazioni di benzina.

In figura 3.(b) viene mostrata la variazione di resistenza in funzione delle concentrazioni di benzina. Come si vede la risposta è proporzionale al logaritmo della concentrazione e permette di apprezzare concentrazioni inferiori ad 1 ppm.

#### ESEMPIO 2

Con le modalità descritte in precedenza, viene realizzato un sistema costituito da due sensori di MTBE e da una unità elettronica di controllo.

Uno dei sensori, protetto da una membrana di ePFTE, viene inserito, fino ad una profondità di circa 10 cm, in una vasca di 50 X 40 X 30 cm piena di terra sabbiosa. Il secondo sensore è posto a circa 20 cm dal primo e a circa 5 cm dalla superficie.

///

Dopo un periodo di stabilizzazione di circa 30 min utilizzando una siringa viene iniettato nel suolo, a 10 cm di distanza dal sensore interrato ed a 10 cm di profondità, 1 ml di benzina contenente il 10% di MTBE. In fig.4A il punto temporale dell'iniezione viene indicato con la freccia A. Come si può osservare la traccia registrata dal sensore in aria (2) indica una quasi immediata diminuzione di resistenza, mentre la traccia registrata dal sensore nel terreno (1) indica un ritardo di circa 5 min prima della diminuzione di resistenza.

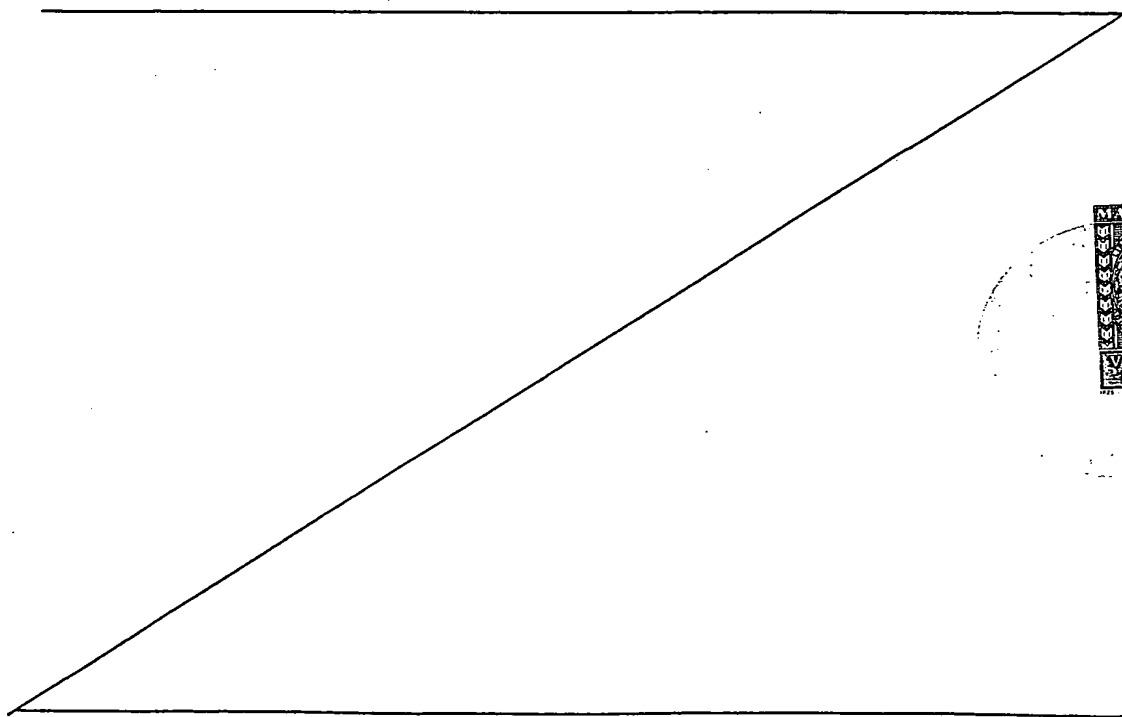
Dopo alcune ore, viene iniettato ancora 1 ml di benzina (indicato con la freccia B nella figura 4B). Come si può osservare la traccia del sensore nel terreno (1) inizia a indicare diminuzione di resistenza a partire dal livello raggiunto con la precedente iniezione di benzina. Questo fatto dimostra che il sensore anche partendo da un terreno già inquinato è in grado di segnalare un ulteriore sversamento.

Per quanto riguarda la traccia in aria, questa riparte da un valore di resistenza del sensore molto più alta perché in aria i vapori di benzina si diluiscono con molta rapidità, al contrario del terreno dove i vapori interstiziali tendono a rimanere intrappolati.

---

Il ritardo temporale, di alcuni minuti in questo caso, mostrato dalla risposta del sensore infisso nel terreno rispetto a quello in aria dipende dal fatto che nel suolo i vapori interstiziali di benzina e MTBE, pur essendo abbastanza mobili da permettere questo tipo di misure, hanno bisogno di un certo tempo per diffondere dal punto di sversamento fino al sensore. In aria ovviamente i vapori diffondono con una velocità estremamente più alta ed quindi il sensore non mostra ritardi apprezzabili.

Come accennato nella descrizione, il comportamento diverso dei sensori nel terreno ed in aria permette di discriminare tra uno sversamento in superficie ed uno sversamento in profondità nel terreno.



## RIVENDICAZIONI

1- Procedimento per la determinazione di vapori di metil ter butil etere (MTBE), in concentrazione uguali o superiori a 0,1ppm, nel suolo e nell'atmosfera sovrastante comprendente:

a) disporre una pluralità di sensori di vapori di MTBE di cui almeno uno nel terreno, fornito di una membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua, ed almeno uno in aria sulla superficie di detto suolo,

essendo detti sensori formati da

- un elemento sensibile realizzato con un ossido metallico semiconduttore contenente platino,

- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C;

b) - rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,

- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.

---

---

2- Procedimento la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che l'elemento sensibile è realizzato con ossido di stagno.

3- Dispositivo per determinare di vapori di metil ter butil etere (MTBE) comprendente:

a) una pluralità di sensori di vapori di detto MTBE formati da un elemento sensibile realizzato

- con un strato di 40 micron di ossido metallico semiconduttore contenente l'1% in peso di platino,

- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C,

essendo almeno uno di detti sensori fornito di una membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua a protezione di detto elemento sensibile;

b) un sistema elettronico di valutazione capace di

- rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

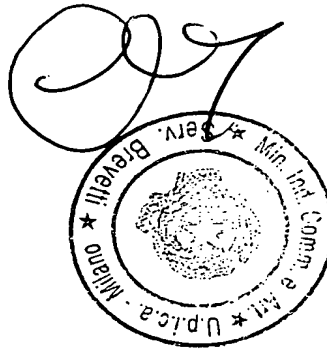
- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,

- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.

4- Dispositivo secondo la rivendicazione 3  
caratterizzato dal fatto che l'ossido metallico  
semiconduttore è ossido di stagno.

Il Mandatario Dott. *Manferrari* MARCO GENNARI

4 GIU. 1998





MI 58 A 1248

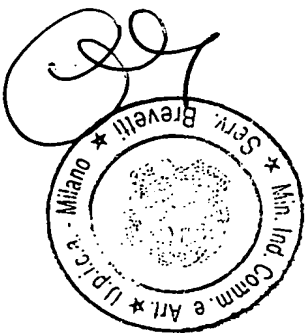
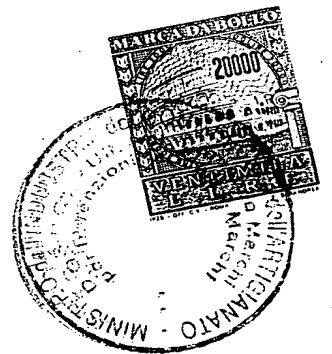
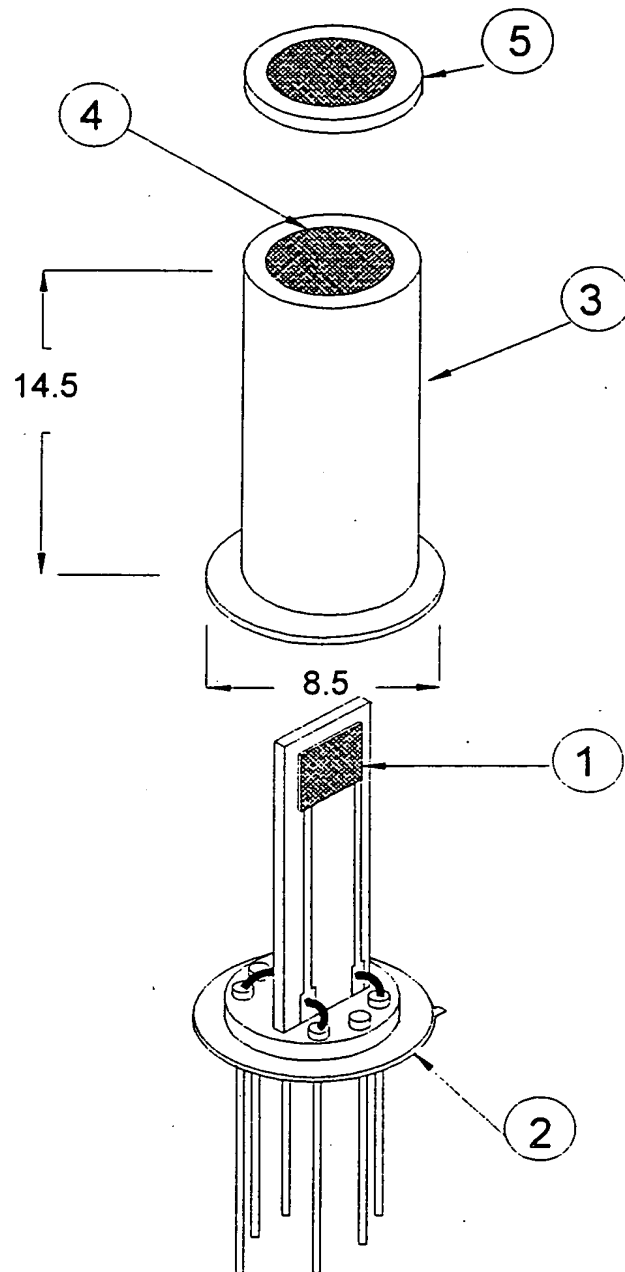


FIGURA 1

*Manzoni*

MI 53 A 1248

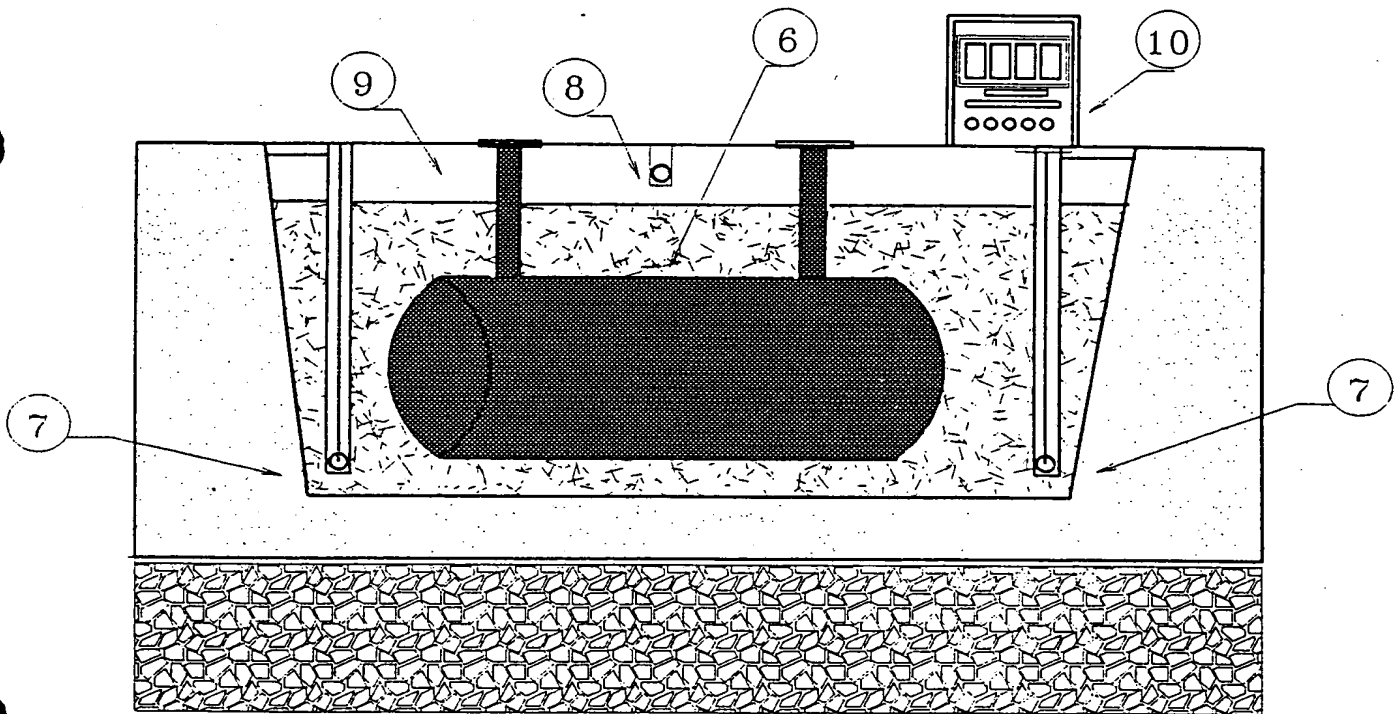
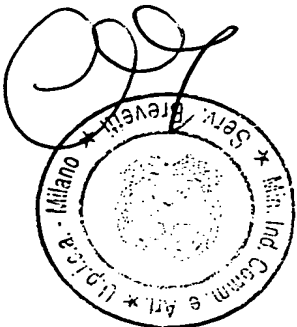
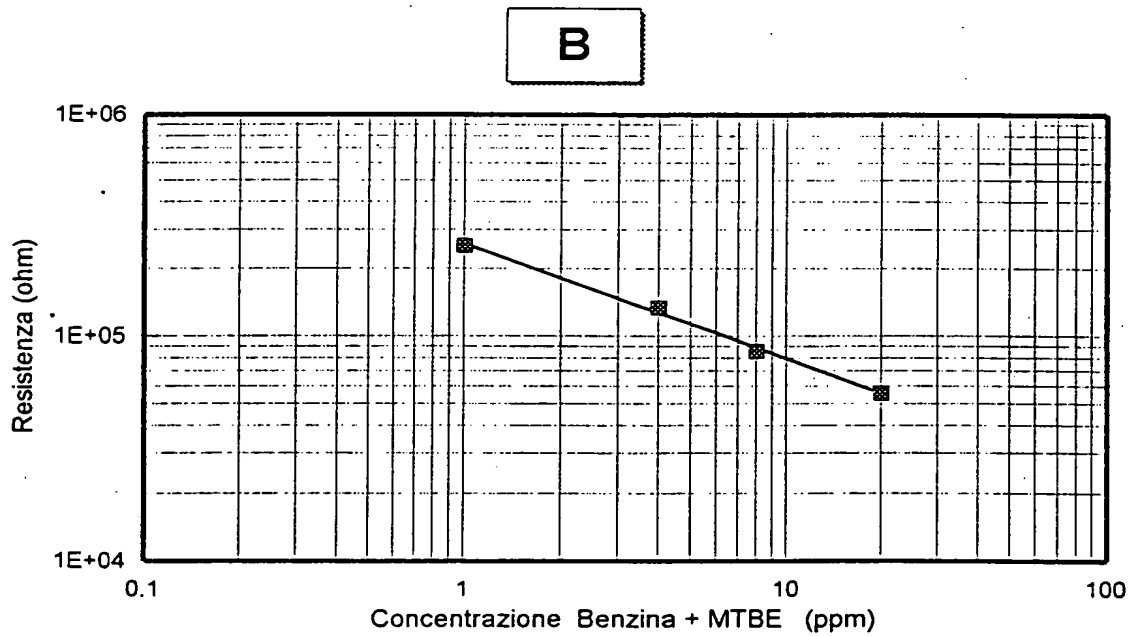
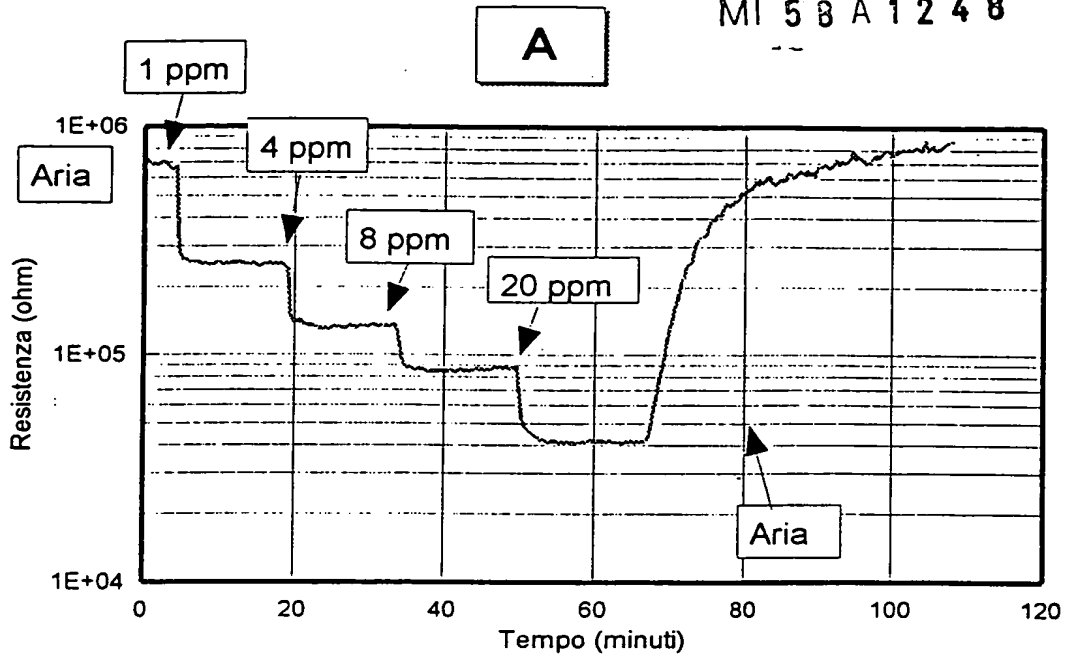


FIGURA 2

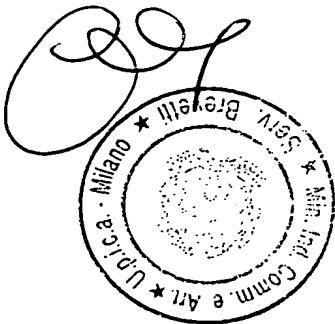


*Handwritten signature*

MI 58 A 1248



**Figura 3**



*Handwritten signature*

MI 58 A 1248

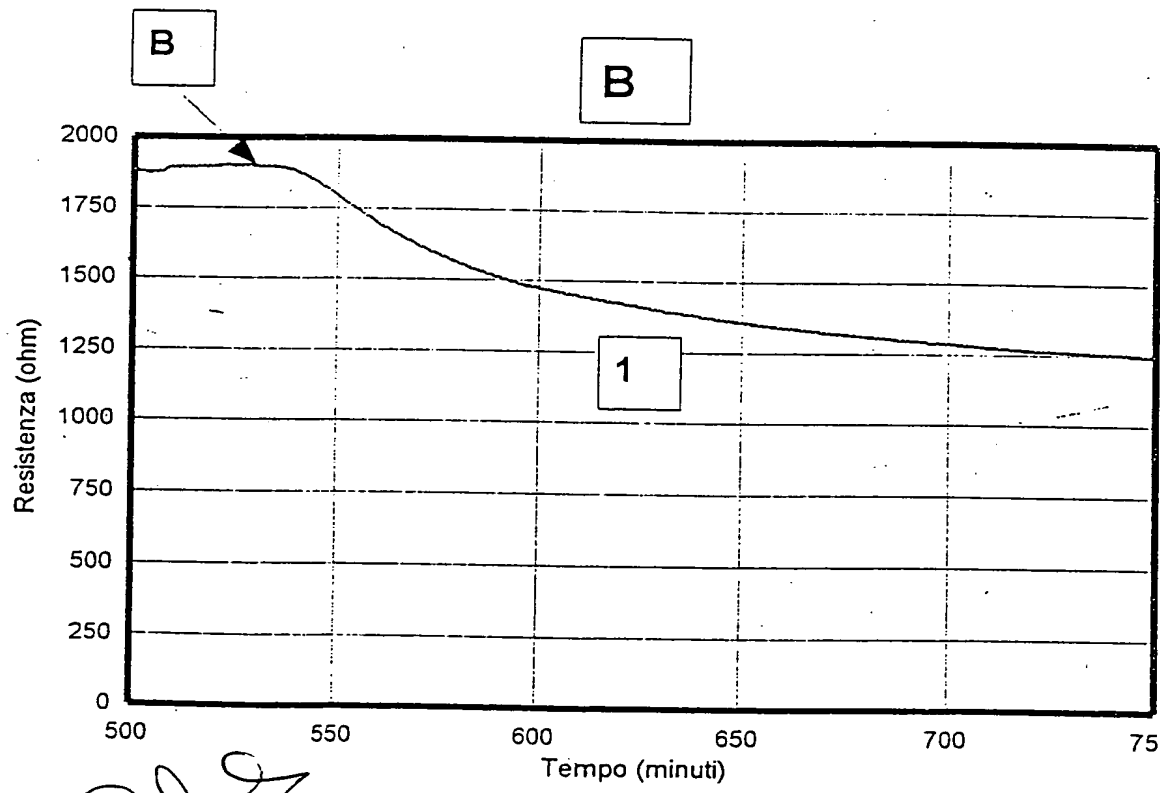
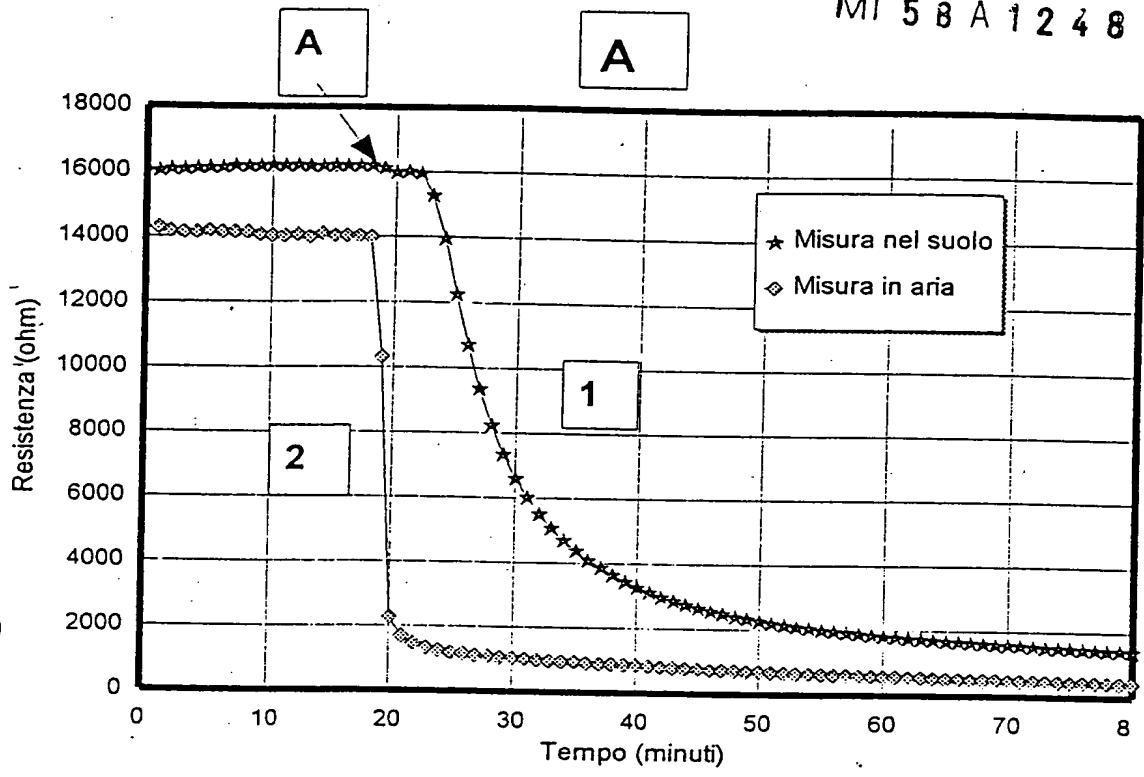
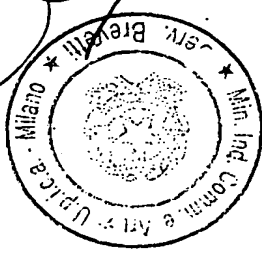


Figura 4



*Handwritten signature*



Protocollo n° \_\_\_\_\_

MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

Ufficio Provinciale Industria Commercio e Artigianato di Milano

SERVIZIO DEI BREVETTI PER INVENZIONI, MODELLI E MARCHI

COPIA DEL VERBALE DI DEPOSITO DI ISTANZE E DOCUMENTI

L'anno 1998 il giorno VENTIDUE

del mese di OTTOBRE

a Ditta

Sig. \_\_\_\_\_

ENITECNOLOGIE S.p.A.

BREV. MI-V

002490

con sede

presso

in S.DONATO MILANESE (MI), Via F. Maritano, 26

mezzo mandatari : Dr. Marco GENNARI, Ing. Salvatore BORDONARO, Ing. Giambattista  
CAVALIERE (con firma libera e disgiunta)  
d elettivamente domiciliato agli effetti di legge a S.DONATO MILANESE-Via Maritano, 26  
presso ENITECNOLOGIE S.p.A.

a seguito di domanda per { INVENZIONE  
~~MARCA~~ depos. a Milano il 04/06/1998 con.  
~~MARCA~~

Protocollo n. MI98A 001248  
ovvero in risposta alla nota ministeriale del

depositato presso questo Ufficio i sottoelencati documenti :

ISTANZA DI CORREZIONE AL TESTO  
TESTO EX NOVO



IL DEPOSITANTE

*Spese J. Colosimo*

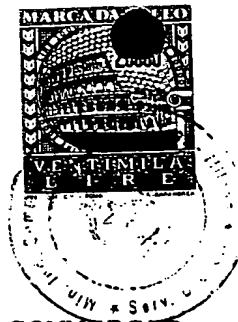
a conforme all'originale  
sa che per tale domanda e allegati l'im-  
pollo è stata assolta conformemente alla  
n° 163/83 dell'U.C.B. e succ. modif.,  
va di eventuali integrazioni che saranno  
iso richieste in sede di concessione.

L'UFFICIALE ROGANTE

*Giuseppe Rescali*

p. Il Direttore  
(dott. Pier Daniele Melegari)

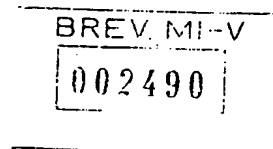
*Dott. M. Colosimo*



AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO  
E DELL'ARTIGIANATO

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

R O M A



-----

La Società: ENITECNOLOGIE S.p.A con sede in S.  
DONATO MILANESE, Via Maritano, 26, rappresentata  
dai sottoscritti mandatarî Dr. Marco GENNARI, Ing.  
Salvatore BORDONARO, Ing. Giambattista CAVALIERE  
(con firma libera e disgiunta), titolare della  
domanda di brevetto italiano no. MI98A 001248  
depositata a Milano il 04/06/1998 dal titolo:  
"PROCESSO PER LA DETERMINAZIONE DI MTBE NEI  
TERRENI E NELL'ARIA"

chiede

che alla detta domanda venga apportata la seguente  
modifica e correzione formale:

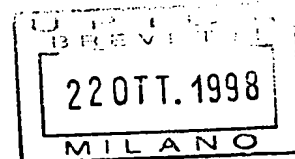
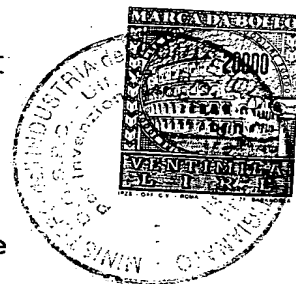
- pag. 3, riga 18, dopo la parola "impermeabile"  
sostituire alla parola "all'aria" la parola  
"all'acqua";

Si allega: n. 1 testo completo ex novo.

Il mandatario Dr. Marco GENNARI

*Marco Gennari*

22 OTT. 1998



*[Handwritten signature]*

muy

Titolo: Processo per la determinazione di MTBE nei terreni e nell'aria.

a nome EniTecnologie S.p.A. con sede in San Donato Milanese (MI) via maritano 26

BREV. MI-V

002490

\*\*\*\*\*

La presente invenzione riguarda un processo per la determinazione dell'inquinamento da metil ter butil etere.

Il metil ter butil etere (MTBE) è il più usato tra gli additivi ossigenati per carburanti per autotrazione. La sua aggiunta migliora la combustione e riduce in modo significativo l'emissione di ossido di carbonio, specialmente durante le basse temperature nei mesi invernali. La possibilità di uno sversamento nel terreno di carburanti contenuti nei serbatoi interrati di stazioni di servizio è reale. Pertanto l'MTBE è stato oggetto di numerose ricerche, per quanto riguarda il suo destino nell'ambiente ed il suo potenziale impatto sulla salute pubblica, soprattutto tenendo conto del fatto che questa sostanza è molto volatile e solubile in acqua. Inoltre, se presente, persiste nelle acque profonde e nei sedimenti perché molto poco biodegradabile, con un odore che può essere percepito a partire da concentrazioni del livello di 20 ppb. La sua



attività cancerogenica, se esistente, sembra essere piccola.

I metodi di determinazione e misura dell'MTBE sono vari: vanno dalla gas cromatografia all'IRA e alla ionizzazione di fiamma, ma tutti difficilmente applicabili al suolo.

Ora noi abbiamo superato questi problemi mediante un processo che permette la determinazione in continuo dell'MTBE, nel suolo e sulla sua superficie, utilizzando sensori a stato solido.

In accordo con ciò, costituisce scopo di questa invenzione un procedimento per la determinazione di vapori di metil ter butil etere (MTBE), in concentrazioni uguali o superiori a 0,1ppm, nel suolo e nell'atmosfera sovrastante comprendente:

a) disporre una pluralità di sensori di vapori di MTBE di cui almeno uno nel terreno, fornito di membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua ed almeno uno in aria sulla superficie di detto suolo, essendo detti sensori formati da

- un elemento sensibile realizzato con un ossido metallico semiconduttore contenente platino,
- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C;



MJS

b) - rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,
- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.

Costituisce ulteriore scopo dell'invenzione il dispositivo per attuare il procedimento.

Di seguito, con riferimento alle figure 1 e 2 in cui a numeri uguali corrispondono uguali elementi, viene descritta una tipica realizzazione dell'invenzione.

In figura 1 viene illustrato, in forma esplosa, un sensore. L'elemento sensibile 1 è realizzato deponendo per serigrafia, su una lastrina di allumina da 3 X 9 X 0,25 mm, uno strato da 40 micron di una pasta di ossido di stagno, contenente platino. Sono usate polveri di granulometria inferiore a 1 micron contenenti allumina tra il 20 e il 30% in peso e quale catalizzatore platino organometallico in quantità tra 0,1 e 1% in peso. Sulla parte opposta della lastrina viene depositato, sempre per serigrafia, un resistore (costituito da un film di una qualunque pasta

my

serigrafica conduttrice commerciale in grado di resistere ad almeno  $400^{\circ}\text{C}$ ) per mantenere l'elemento sensibile alla temperatura di esercizio di  $300-500^{\circ}\text{C}$ . Depositi per serigrafia anche i contatti elettrici, la lastrina viene sottoposta ad uno stadio di cottura in forno a  $800-1000^{\circ}\text{C}$  per un ora.

Infine il dispositivo, che costituisce l'elemento sensibile, viene montato su un contenitore T078 2 ed inserito in un cilindretto di acciaio 3 chiuso da una reticella frangifiamma 4. Nel caso che il sensore descritto venga infisso nel terreno, sotto la reticella frangifiamma viene inserita una membrana 5, permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua, che ha lo scopo di impedire che l'eventuale acqua presente nel terreno possa entrare in contatto con l'elemento sensibile. Può essere utile allo scopo un'opportuno setto poroso o meglio una membrana in tessuto di ePTFE.

Gli elementi sensibili possono essere realizzati, in alternativa, con altri tipi di ossidi metallici semiconduttori, ma sempre utilizzando il platino quale catalizzatore.

I sensori sono dotati di alimentatori, o in alternativa di batterie, per fornire energia al riscaldatore ed al circuito di misura della resistività dell'elemento sensibile.

In fig.2 viene illustrato un serbatoio interrato 6 di una stazione di servizio per carburanti senza piombo con una configurazione a tre sensori per attuare il processo secondo la presente invenzione. Due sensori 7, come quelli descritti con membrana permeabile ai gas, sono infissi nel terreno ai lati del serbatoio; un sensore 8 senza membrana inserito nella camera 9 sovrastante il serbatoio. Con 10 viene raffigurata la centralina per l'acquisizione dati.

Sensori come quelli sopra descritti hanno una sensibilità tale da segnalare la presenza di vapori di benzina contenente MTBE o di solo MTBE con concentrazioni anche inferiori a 1 ppm in aria. La possibilità di confrontare nel tempo i segnali provenienti da sensori infissi nel suolo e da quelli posti nella camera sovrastante il serbatoio, rendono possibile distinguere tra sversamenti sulla superficie del suolo da perdite del serbatoio interrato.

In un'altra forma di attuazione della stessa invenzione, sensori possono essere disposti lungo una condotta interrata intorno alla stessa e sulla superficie del suolo sovrastante. In questo caso i segnali emessi dai sensori possono essere inviati via radio ad un'unità centrale per la raccolta e l'elaborazione.



Di seguito sono riportati alcuni esempi per una migliore comprensione dell'invenzione e non devono essere intesi come limitanti della stessa.

#### ESEMPIO 1

Utilizzando uno sensore, realizzato come descritto in precedenza, ed un contenitore stagno vengono effettuate delle misure di conducibilità in presenza di vapori di benzina addizionata del 10% di MTBE.

In figura 3.(a) la traccia mostra la risposta cinetica del sensore in funzione del tempo a varie concentrazioni di benzina.

In figura 3.(b) viene mostrata la variazione di resistenza in funzione delle concentrazioni di benzina. Come si vede la risposta è proporzionale al logaritmo della concentrazione e permette di apprezzare concentrazioni inferiori ad 1 ppm.

#### ESEMPIO 2

Con le modalità descritte in precedenza, viene realizzato un sistema costituito da due sensori di MTBE e da una unità elettronica di controllo.

Uno dei sensori, protetto da una membrana di ePFTE, viene inserito, fino ad una profondità di circa 10 cm, in una vasca di 50 X 40 X 30 cm piena di terra sabbiosa. Il secondo sensore è posto a circa 20 cm dal primo e a circa 5 cm dalla superficie.

11/1

Dopo un periodo di stabilizzazione di circa 30 min utilizzando una siringa viene iniettato nel suolo, a 10 cm di distanza dal sensore interrato ed a 10 cm di profondità, 1 ml di benzina contenente il 10% di MTBE. In fig.4A il punto temporale dell'iniezione viene indicato con la freccia A. Come si può osservare la traccia registrata dal sensore in aria (2) indica una quasi immediata diminuzione di resistenza, mentre la traccia registrata dal sensore nel terreno (1) indica un ritardo di circa 5 min prima della diminuzione di resistenza.

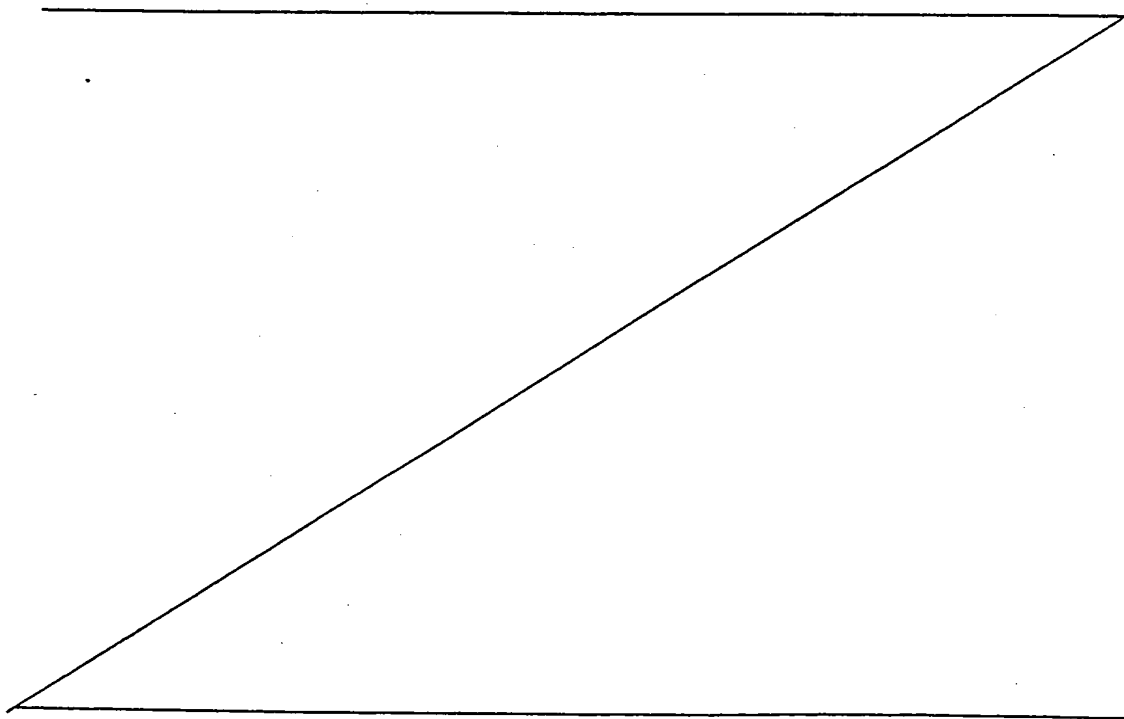
Dopo alcune ore, viene iniettato ancora 1 ml di benzina (indicato con la freccia B nella figura 4B). Come si può osservare la traccia del sensore nel terreno (1) inizia a indicare diminuzione di resistenza a partire dal livello raggiunto con la precedente iniezione di benzina. Questo fatto dimostra che il sensore anche partendo da un terreno già inquinato è in grado di segnalare un ulteriore sversamento.

Per quanto riguarda la traccia in aria, questa riparte da un valore di resistenza del sensore molto più alta perché in aria i vapori di benzina si diluiscono con molta rapidità, al contrario del terreno dove i vapori interstiziali tendono a rimanere intrappolati.

---

Il ritardo temporale, di alcuni minuti in questo caso, mostrato dalla risposta del sensore infisso nel terreno rispetto a quello in aria dipende dal fatto che nel suolo i vapori interstiziali di benzina e MTBE, pur essendo abbastanza mobili da permettere questo tipo di misure, hanno bisogno di un certo tempo per diffondere dal punto di sversamento fino al sensore. In aria ovviamente i vapori diffondono con una velocità estremamente più alta ed quindi il sensore non mostra ritardi apprezzabili.

Come accennato nella descrizione, il comportamento diverso dei sensori nel terreno ed in aria permette di discriminare tra uno sversamento in superficie ed uno sversamento in profondità nel terreno.



## RIVENDICAZIONI

1- Procedimento per la determinazione di vapori di metil ter butil etere (MTBE), in concentrazione uguali o superiori a 0,1ppm, nel suolo e nell'atmosfera sovrastante comprendente:

a) disporre una pluralità di sensori di vapori di MTBE di cui almeno uno nel terreno, fornito di una membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua, ed almeno uno in aria sulla superficie di detto suolo, essendo detti sensori formati da

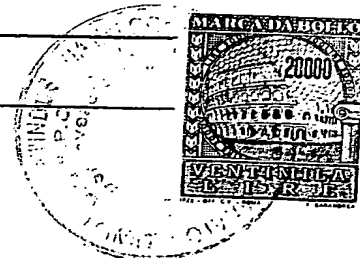
- un elemento sensibile realizzato con un ossido metallico semiconduttore contenente platino,

- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C;

b) - rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,

- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.



2- Procedimento la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che l'elemento sensibile è realizzato con ossido di stagno.

3- Dispositivo per determinare di vapori di metil ter butil etere (MTBE) comprendente:

a) una pluralità di sensori di vapori di detto MTBE formati da un elemento sensibile realizzato

- con un strato di 40 micron di ossido metallico semiconduttore contenente l'1% in peso di platino,

- un riscaldatore capace di portare la temperatura di detto elemento sensibile tra 300 e 500°C,

essendo almeno uno di detti sensori fornito di una membrana permeabile ai gas ed impermeabile all'acqua a protezione di detto elemento sensibile;

b) un sistema elettronico di valutazione capace di

- rilevare in continuo le variazioni di resistenza che gli elementi sensibili hanno per interazione con l'MTBE,

- confrontare i segnali emessi dal sensore nel terreno e dal sensore in aria sulla superficie del suolo,

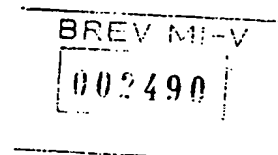
- valutare in base a detto confronto la presenza e la concentrazione dell'MTBE negli strati superficiali o profondi del suolo e nell'atmosfera sovrastante il suolo stesso.



4- Dispositivo secondo la rivendicazione 3  
caratterizzato dal fatto che l'ossido metallico  
semiconduttore è ossido di stagno.

Il Mandatario Dott. *Marco Gennari* GENNARI

24 GIU. 1998



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**